

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-286584
(43)Date of publication of application : 10.10.2003

(51)Int.CI. C23C 22/48

(21)Application number : 2002-091523 (71)Applicant : NIPPON DENKO KK
(22)Date of filing : 28.03.2002 (72)Inventor : HATTORI MINORU
MAEKAWA TAKAHARU

**(54) BASIC CHROMIUM NITRATE SOLUTION FOR SURFACE TREATMENT AND
MANUFACTURING METHOD THEREOF**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To propose a basic chromium nitrate solution for surface treatment in which a molar ratio of NO₃ to Cr can be widely adjusted during use or in an adjustment process and substitution of NO₃ ions to PO₄ ions or the like in response to a request of a user is facilitated, and a manufacturing method thereof.

SOLUTION: The basic chromium nitrate solution is an aqueous solution containing one compound or more selected from Cr(OH)0.5(NO₃)2.5, Cr(OH)(NO₃)2 and Cr(OH)2(NO₃) in which nitrate ions and a hydroxyl group are joined to chromium. The aqueous solution contains total organic carbon of 0.3-16% to chromium in the solution by mass.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] chromium -- nitrate ion -- and -- a hydroxyl group -- having joined together -- Cr -- (-- OH --) -- 0.5 (NO₃) -- 2.5 -- Cr -- (-- OH --) (NO₃) -- two -- or -- Cr -- (-- OH --) -- two (NO₃) -- from -- choosing -- having had -- a compound -- one -- or -- two -- more than -- containing -- a water solution -- it is -- this -- a water solution -- total organic carbon -- a solution -- inside -- chromium -- receiving -- a mass ratio -- 0.3 - 16 -- % -- containing -- a thing -- it is -- things -- the description -- ** -- carrying out -- surface treatment -- ** -- basicity -- a chromium nitrate -- a solution .

[Claim 2] A water solution is a basic chromium-nitrate solution for surface treatment according to claim 1 characterized by being what contains Cr (NO₃)₃ further.

[Claim 3] The manufacture approach of the basic chromium-nitrate solution for surface treatment characterized by performing the phase of mixing to a chromium trioxide at a rate below the amount for which a nitric acid is needed producing a chromium nitrate in stoichiometric, and preparing a chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution for it, and the phase of mixing an organic reducing agent with the chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution obtained by said phase superfluously, returning a chromium trioxide, and making a basic chromium nitrate generating, one by one.

[Claim 4] An organic reducing agent is the manufacture approach of the basic chromium-nitrate solution for surface treatment according to claim 3 characterized by being the carbohydrate chosen from monosaccharide, disaccharide, and starch, alcohol, an aldehyde, carboxylic acids, or such mixture.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the basic chromium-nitrate solution for surface treatment which is applied to the solution for surface treatment containing trivalent chromium, and its manufacture approach, especially is used for metal finishing, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] ***** chromium (VI) or its salts is used for metal finishing. However, as for chromium (VI), the efforts to which it is made for chromium (VI) very slight for the product by which surface treatment was carried out since it was harmful to the body not to remain are performed. For example, in Europe, it has determined to forbid use of the hexavalent chromium to an automobile car intentionally in the EU Parliament in 2002. It is assumed that it progresses in the same direction as any also in the United States and Japan. Therefore, although the proposal plentiful about the surface treatment which does not use chromium, for example is made, corrosion resistance is inferior and utilization is in a difficult situation by comparatively high-priced ** of cost.

[0003] However, since chromium is very effective in forming the outstanding surface treatment coat, it is not realistic to eliminate chromium regardless of the gestalt, therefore the solution containing chromium (III) harmless to the body is used as a solution for surface treatment instead of chromium (VI). There is a chromium-nitrate solution as a surface treatment solution containing such chromium (III).

[0004] Organic reducing agents, such as starch and grape sugar, are superfluously added to the solution which added the nitric acid more than the amount needed for stoichiometric to a chromium trioxide producing a chromium nitrate although such a chromium-nitrate solution could be manufactured with various means, having the property that the chromium-nitrate solution which returned and manufactured all the chromium trioxides is desirable as a chromium-nitrate solution for surface treatment is found out, and it is already used industrially.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As for the chromium-nitrate solution for surface treatment obtained by the above-mentioned means, Cr:NO₃ has 1:3 or more presentations by the mole ratio. However, the above-mentioned balance may collapse during the use, and the need for adjustment may produce this solution. Moreover, it differs from the above-mentioned mole ratio in the process which mixes with other drugs and is prepared, for example, in other words, there is a case with the mole ratio of NO₃ to Cr smaller than a stoichiometric composition ratio where the solution of the excess of Cr is needed. Although what is necessary is just to add a nitric acid when, and NO₃ is insufficient, when Cr is insufficient, there is no suitable additive and it becomes adjustment difficulty.

[0006] Moreover, it may be advantageous not to use the anion to chromium (III) as whole-quantity NO₃ ion depending on the class of surface treatment, but to replace a part with the other anion, for example, PO₄ ion etc. In such a case, with the chromium-nitrate solution with which Cr:NO₃ has 1:3 or more presentations by the above-mentioned mole ratio, the permutation to PO₄ of NO₃ ion etc. is difficult.

[0007] This invention proposes the basic chromium-nitrate solution which solves the above-mentioned trouble which the chromium-nitrate solution for surface treatment with which Cr:NO₃ has 1:3 or more presentations by the conventional mole ratio has, sets under use or like an adjustment fault, and can adjust the mole ratio of NO₃ to Cr broadly, and makes easy the permutation to PO₄ of NO₃ ion⁴ ion etc. according to a demand of a user, and its manufacture approach.

[0008]

[Means for Solving the Problem] When this invention persons were that it is advantageous to use the solution which replaces with a chromium-nitrate solution for solving the above-mentioned technical problem, and contains a basic chromium nitrate, and its manufacture, they found out that it was advantageous to add superfluously the organic reducing agent used as a reducing agent, and to return all the chromium trioxides, and completed this invention.

[0009] this invention -- surface treatment -- ** -- basicity -- a chromium nitrate -- a solution -- chromium -- nitrate ion -- and -- a hydroxyl group -- having joined together -- Cr -- (OH) -- 0.5 (NO₃) -- 2.5 -- Cr -- (OH) (NO₃) -- two -- or -- Cr -- (OH) -- two (NO₃) -- from -- choosing -- having had -- a compound -- one -- or -- two -- more than -- containing -- a water solution -- it is -- this -- a water solution -- total organic carbon -- a solution -- inside -- chromium -- receiving -- a mass ratio -- 0.3 - 16 -- % -- containing -- a thing -- it is . This water solution shall contain Cr (NO₃)₂ further.

[0010] The above-mentioned basic chromium-nitrate solution for surface treatment can be manufactured by performing the phase of mixing to a chromium trioxide at a rate below the amount for which a nitric acid is needed producing a chromium nitrate in stoichiometric, and preparing a chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution for it, and the phase of mixing an organic reducing agent with the chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution obtained by said phase superfluously, returning a chromium trioxide, and making a basic chromium nitrate generating, one by one. As for the above-mentioned organic reducing agent, it is desirable in that case to consider as the carbohydrate chosen from monosaccharide, disaccharide, and starch, alcohol, an aldehyde, carboxylic acids, or such mixture.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The effective principal component of the basic chromium-nitrate solution for surface treatment concerning this invention is a basic chromium nitrate. this -- basicity -- a chromium nitrate -- a chromium nitrate (Cr₃ (NO₃)) -- a nitric acid -- a root -- a part -- a hydroxyl group -- permuting -- Cr -- (OH) -- 0.5 (NO₃) -- 2.5 -- Cr -- (OH) (NO₃) -- two -- or -- Cr -- (OH) -- two (NO₃) -- being typical -- a thing -- it is . These can permute the hydroxyl group by other anions, for example, PO₄ ion etc., easily. Moreover, these compounds have the high content mole ratio of Cr to a nitric-acid root compared with a chromium nitrate. Therefore, when [smaller than a stoichiometric composition ratio] Cr which runs short while using a chromium nitrate is compensated, or in other words the mole ratio of NO₃ to Cr uses the solution which has these basicity chromium nitrate as a principal component when the solution of the excess of Cr is required, a part for Cr can be filled up easily.

[0012] The basic chromium nitrate of these various kinds can be made to contain independently, respectively, and also two or more sorts can be made to contain at a rate of arbitration, and adjustment of the solution which suited the above-mentioned purpose by that cause becomes easy.

[0013] The basic chromium-nitrate solution for surface treatment concerning this invention contains total organic carbon (TOC) 0.3 to 16% with a mass ratio to the chromium in a solution. Total organic carbon (TOC) is the total amount of the carbon (C) which remains in a solution as the organic substance, for example, a quantum is carried out with a Shimadzu TOC5000 mold total-organic-carbon meter. This organic carbon has brought about the effectiveness to which chromium (VI) is made to return to Cr (III) certainly. And the content of total organic carbon increases, so that there are few mole ratios of NO₃ to Cr of a basic chromium nitrate. It is because there is an inclination for the rate of an organic overreducing agent required in order to make reduction complete in the same reaction time to increase. However, since a foreign matter may remain on the coat formed by the ability being burned when the content of total organic carbon is too high, the content is made into 16% or less with a mass ratio to

chromium.

[0014] A water solution can be made to contain Cr (NO₃)₃ further. By this, the content ratio of a chromium nitrate to the content mole ratio in [Cr] a solution can be adjusted still more freely. The loadings can choose freely Cr (NO₃)₃ and the ratio of Cr(OH)0.5 (NO₃) 2.5 according to the need at that time. Components other than the above-mentioned active principle are water in principle except for the component added if needed for surface treatment. In addition, various additives required in order to adjust the processing liquid for surface treatment can be made to contain.

[0015] The basic chromium-nitrate solution for surface treatment concerning above-mentioned this invention can be manufactured by the following approaches. First, a nitric acid is blended with a chromium trioxide and a chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution is prepared. According to the hydroxyl-group content rate of the basic chromium nitrate made into the purpose, the compounding ratio of a chromium trioxide and a nitric acid is adjusted in that case. In order to adjust the mole ratio of NO₃ to Cr in a solution, the chromic-acid concentration and nitric-acid concentration of a raw material are analyzed correctly, and an initial complement is determined. It is desirable to use a ring current machine for the container which performs mixed solution adjustment and the reaction by the addition of an organic reducing agent subsequently performed. In that case, although what is necessary is just to use the compounding ratio calculated by stoichiometric when the capacity of a dephlegmator is enough, when the capacity of a dephlegmator is inadequate, it is necessary to expect and blend the amount of vaporization of a nitric acid.

[0016] It is as follows when the case where grape sugar are used by using as a reducing agent the basic reaction formula which obtains the basic chromium nitrate of this invention is shown. In addition, the basic type of chromium-nitrate generation is collectively shown for reference.

(a) 0.5 basicity chromium-nitrate CrO₃+2.5HNO₃+1/8C₆H₁₂O₆ and H₂O->Cr(OH) 0.5 (NO₃)_{2.5}+3/4CO₂+15/8H₂O (b) 1 basicity chromium-nitrate CrO₃+2HNO₃+1/8C₆H₁₂O₆ and H₂O->Cr(OH) 2+3/4CO₂+11/8H₂O (NO₃) (c) 2 basicity chromium-nitrate CrO₃+HNO₃+1/8C₆H₁₂O₆ and H₂O->Cr(OH)2(NO₃)+3/4CO₂+3/8H₂O (d) Chromium-nitrate CrO₃+3HNO₃+1/8C₆H₁₂O₆ and H₂O->Cr(NO₃)₃+3/4CO₂+19/8H₂O

[0017] Addition of an organic reducing agent is performed to the chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution calculated and blended according to the above-mentioned basic type. As an organic reducing agent, alcohol besides the carbohydrate chosen from monosaccharide, disaccharide, or starch, an aldehyde, carboxylic acids, or such mixture can be used. It can use alone and also these can also be used as two or more sorts of mixture.

[0018] It is necessary to add the amount of the reducing agent used more superfluously than the amount of theory calculated from the above-mentioned basic type. Since pH of reaction mixture becomes high especially when there are few addition rates of a nitric acid, it is necessary to make [many] the superfluous addition of the reducing agent to CrO₃. Although the superfluous addition of an organic reducing agent changes with classes of organic reducing agent and grape sugar with a large rate of reaction are comparatively low enough as it at about 1.1 times of the amount of theory, in the case of starch, it becomes it is larger and as large as about 1.3 times. An experiment can determine these.

[0019] Thus, when grape sugar are used as an organic reducing agent, since reactivity is good, there is an advantage which can press down the superfluous addition to the above-mentioned chromium comparatively low. Moreover, when starch is used, the smell originating in the raw material may remain into a product, but in using grape sugar, such a problem does not arise.

[0020]

[Example] An example shows much more concretely the production process of the basic chromium-nitrate solution of this invention below. 500g of chromium trioxides of 60% of concentration was put into 2 with a dephlegmator liter flasks with the mass ratio, and only the amount which, subsequently to Table 1, shows the nitric acid of 68.3% of concentration was added, and it warmed, stirring to 70 degrees C, and considered as the chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution.

[0021] It adds covering the grape sugar of the amount shown in Table 1 as a reducing agent for about 30 minutes over the obtained chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution, and the reduction reaction was advanced, maintaining solution temperature at 95-105 degrees C. Under the present circumstances, it

dissolved beforehand and grape sugar were used so that it might become a water solution 25%. [0022] Stirring was continued maintaining the above-mentioned solution temperature until chromium (VI) was no longer detected in reaction mixture by using diphenyl carbazide as a reagent, since it finished adding a reducing agent (grape sugar). The reduction reaction was completed in 0.5 - 1.5 hours. It cooled to ordinary temperature after reaction termination, water was added, and it adjusted to predetermined concentration. The analysis value of the obtained product is shown in Table 2, and the analysis of an analysis result is shown in Table 3.

[0023]

[Table 1]

| 試験 No. | 原料* | | | 反応完了時 の液量 (ml) | CrO ₃ に対する当量添 加比率*** | | 備考 |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|------------------------------------|------|-----|
| | クロム酸 配合量 (g) | 硝酸 配合量** (g) | ブドウ糖 配合量 (g) | | HNO ₃ | ブドウ糖 | |
| 1 | 500 | 560 | 84.6 | 1500 | 0.675 | 1.14 | 発明例 |
| 2 | 500 | 697 | 80.0 | 1248 | 0.840 | 1.08 | 発明例 |
| 3 | 500 | 560 | 84.8 | 1248 | 0.675 | 1.14 | 発明例 |
| 4 | 500 | 697 | 78.0 | 1248 | 0.840 | 1.06 | 発明例 |
| 5 | 500 | 560 | 81.7 | 1248 | 0.675 | 1.10 | 発明例 |
| 6 | 500 | 280 | 97.7 | 1248 | 0.337 | 1.32 | 発明例 |
| 7 | 500 | 830 | 78.0 | 1235 | 1.00 | 1.05 | 比較例 |
| 8 | 500 | 872 | 76.5 | 1235 | 1.05 | 1.03 | 比較例 |

*原料 クロム酸: 60%液体クロム酸、硝酸: 68.3%硝酸

**硝酸配合量は基礎反応式 ([0016] 記載) で求めた理論量を基準にして

0.8~1.2%過剰にした。

***当量添加量 硝酸: 830g、ブドウ糖: 74.2g

[0024]

[Table 2]

| 試験 No. | T.Cr (%) | T.NO ₃ (%) | Cr (III) (ppm) | pH | 比重 | TOC (%) | 備考 |
|-----------|-------------|--------------------------|-------------------|------|-------|------------|-----|
| 1 | 8.17 | 19.6 | <0.1 | 1.15 | 1.301 | 0.38 | 発明例 |
| 2 | 9.18 | 27.0 | <0.1 | 0.31 | 1.390 | 0.27 | 発明例 |
| 3 | 9.54 | 22.4 | <0.1 | 0.92 | 1.362 | 0.59 | 発明例 |
| 4 | 9.12 | 26.8 | <0.1 | 0.37 | 1.389 | 0.26 | 発明例 |
| 5 | 9.36 | 22.5 | <0.1 | 1.01 | 1.357 | 0.35 | 発明例 |
| 6 | 8.88 | 12.3 | <0.1 | 2.20 | 1.281 | 1.55 | 発明例 |
| 7 | 8.74 | 31.3 | <0.1 | | 1.430 | 0.065 | 比較例 |
| 8 | 8.74 | 32.0 | <0.1 | | 1.431 | 0.045 | 比較例 |

[0025]

[Table 3]

| 試験 No. | T.Cr (モル%) | T.NO ₃ (モル%) | モル比 T.Cr/T.NO ₃ | 想定分子式 | TOC (Crに対する%) |
|-----------|---------------|----------------------------|-------------------------------|---|------------------|
| 1 | 0.1571 | 0.316 | 2.0/1 | Cr(OH)(NO ₃) ₂ | 4.7 |
| 2 | 0.1765 | 0.436 | 2.5/1 | Cr(OH) ₂ (NO ₃) _{2.5} | 2.9 |
| 3 | 0.1835 | 0.361 | 2.0/1 | Cr(OH)(NO ₃) ₂ | 6.2 |
| 4 | 0.1754 | 0.432 | 2.5/1 | Cr(OH) ₂ (NO ₃) _{2.5} | 2.9 |
| 5 | 0.1800 | 0.363 | 2.0/1 | Cr(OH)(NO ₃) ₂ | 3.7 |
| 6 | 0.1900 | 0.198 | 1.0/1 | Cr(OH) ₂ (NO ₃) ₂ | 15.7 |
| 7 | 0.168 | 0.506 | 3.0/1 | Cr(NO ₃) ₃ | 0.74 |
| 8 | 0.168 | 0.516 | 3.1/1 | Cr(NO ₃) ₃ | 0.51 |

[0026] As shown in Table 3, the basic chromium nitrate whose mole ratio of NO₃ is three or less was producible to Cr. In the bath which uses a chromium-nitrate solution, when NO₃ became superfluous, these basic chromium nitrates used it as a regulator effectively, there was no elution of a place and

chromium (VI) which performed chromate treatment with the conventional method, bath stability was high and the coat excellent in corrosion resistance generated.

[0027] Moreover, the processing liquid which serves as $\text{HNO}_3/\text{CrO}_3 = 1.0$ and $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CrO}_3 = 1.6$ with a mass ratio was able to be obtained by mixing the solution of No.3 and No.6 solution which are shown in Table 3, and a commercial phosphoric acid solution at a rate shown in Table 4. Thus, the basic chromium-nitrate solution for surface treatment of this invention can change freely the ratio of $\text{HNO}_3/\text{CrO}_3$ and $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CrO}_3$, and the solution suitable for the purpose can be adjusted easily.

[0028]

[Table 4]

| 溶液 | 配合量 |
|----------|--|
| No. 3の溶液 | $\text{Cr}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 : 1.00\text{モル}$ |
| No. 6の溶液 | $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{NO}_3) : 0.703\text{モル}$ |
| リン酸溶液 | $\text{H}_3\text{PO}_4 : 2.78\text{モル}$ |

[0029]

[Effect of the Invention] It became possible to manufacture more easily economically the bath for surface treatment which contains a chromium nitrate by this invention. Moreover, if, it closed adjusting easily baths with the arbitrary ratio of Cr and nitrate ion. Moreover, newly added things, such as phosphate, also became possible.

[Translation done.]

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-286584

(P2003-286584A)

(43)公開日 平成15年10月10日 (2003.10.10)

(51)Int.Cl'

C 23 C 22/48

識別記号

F I

C 23 C 22/48

ナ-コ-ト¹ (参考)

4 K 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2002-91523(P2002-91523)

(22)出願日 平成14年3月28日 (2002.3.28)

(71)出願人 391021765

日本電工株式会社

東京都中央区銀座2丁目11番8号

(72)発明者 服部 実

徳島県阿南市橋町幸野62番の1 日本電工
株式会社研究所内

(72)発明者 前川 敬治

徳島県阿南市橋町幸野62番の1 日本電工
株式会社研究所内

(74)代理人 100108176

弁理士 白木 大太郎

Fターム(参考) 4K026 CA17 CA19 CA32 CA38

(54)【発明の名称】 表面処理用塩基性硝酸クロム溶液およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 使用中あるいは調整過程においてCrに
対するNO₃のモル比を幅広く調整でき、かつ、ユーザー
の要求に応じてNO₃イオンのPO₄イオン等への置換を容易
にする塩基性硝酸クロム溶液及びその製造方法を提案す
る

【解決手段】 表面処理用塩基性硝酸クロム溶液をク
ロムに硝酸イオンおよび水酸基が結合したCr(OH)_{0.5}(NO
₃)_{2.5}、Cr(OH)(NO₃)₂又はCr(OH)₂(NO₃)から選ばれた化
合物の1又は2以上を含有する水溶液であって、該水溶
液は全有機炭素を溶液中のクロムに対して質量比で0.3
～16%含有するものとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロムに硝酸イオンおよび水酸基が結合した $\text{Cr(OH)}_{0.5}(\text{NO}_3)_{2.5}$ 、 $\text{Cr(OH)}(\text{NO}_3)_2$ 又は $\text{Cr(OH)}_2(\text{NO}_3)_2$ から選ばれた化合物の1又は2以上を含有する水溶液であって、該水溶液は全有機炭素を溶液中のクロムに対して質量比で0.3~16%含有するものであることを特徴とする表面処理用塩基性硝酸クロム溶液。

【請求項2】 水溶液はさらに $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ を含有するものであることを特徴とする請求項1記載の表面処理用塩基性硝酸クロム溶液。

【請求項3】 三酸化クロムに硝酸を化学量論的に硝酸クロムを生ずるに必要とされる量以下の割合で混合して三酸化クロム-硝酸混合溶液を準備する段階と、前記段階によって得られた三酸化クロム-硝酸混合溶液に有機還元剤を過剰に混じて三酸化クロムを還元して塩基性硝酸クロムを生成させる段階と、を順次行うことを特徴とする表面処理用塩基性硝酸クロム溶液の製造方法。

【請求項4】 有機還元剤は単糖類、二糖類及びでん粉類から選ばれる炭水化物、アルコール、アルデヒド、カルボン酸又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項3記載の表面処理用塩基性硝酸クロム溶液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は3価のクロムを含む表面処理用溶液およびその製造方法に係り、特に金属の表面処理に使用される表面処理用塩基性硝酸クロム溶液およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属の表面処理には永らくクロム(VI)あるいはその塩類が利用されてきた。しかしクロム(IV)は人体に有害であるため、表面処理された製品には、ごく僅かのクロム(VI)も残留しないようにする努力が行われている。例えば、ヨーロッパでは2002年にEU議会で自動車車両への六価クロムの使用を計画的に禁止していくことを決定している。アメリカ、日本においても何れ同様の方向に進むものと想定される。そのため、例えばクロムを使用しない表面処理について数多の提案がなされているが、耐食性が劣り、コストの割高等によって実用化が困難な状況にある。

【0003】しかしながら、クロムは優れた表面処理被膜を形成するのに極めて有効であるので、クロムをその形態を問わず排除することは現実的ではなく、そのためクロム(IV)に代って、人体に無害なクロム(III)を含有する溶液が表面処理用溶液として利用されている。そのようなクロム(III)を含有する表面処理溶液として硝酸クロム溶液がある。

【0004】このような硝酸クロム溶液は種々の手段によって製造し得るが、三酸化クロムに対して化学量論的に硝酸クロムを生ずるに必要とされる量以上の硝酸を加

えた溶液にでん粉、ブドウ糖などの有機還元剤を過剰に加えて三酸化クロムのすべてを還元して製造した硝酸クロム溶液が表面処理用の硝酸クロム溶液として好ましい特性を有していることが見出されておりすでに工業的に利用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記手段によって得られる表面処理用硝酸クロム溶液は、モル比で $\text{Cr}:\text{NO}_3$ が1:3以上の組成を有している。しかしながら、かかる溶液は、その使用中に上記バランスが崩れ、調整の必要が生じることがある。また、他の薬剤と混じて調合する過程で上記モル比と異なる、例えばCrに対する NO_3 のモル比が化学量論的組成比より小さい、いいかえればCr過多の溶液が必要とされる場合がある。このようなとき、 NO_3 不足のときは硝酸を添加すればよいが、Cr不足のときは適当な添加剤がなく調整困難になる。

【0006】また、表面処理の種類によっては、クロム(III)に対する陰イオンを全量 NO_3 イオンとするのではなく、一部をそれ以外の陰イオン、例えば、 PO_4 イオン等で置き換えることが有利なときがある。そのような場合、上記モル比で $\text{Cr}:\text{NO}_3$ が1:3以上の組成を有している硝酸クロム溶液では、 NO_3 イオンの PO_4 イオン等への置換が困難である。

【0007】本発明は、従来のモル比で $\text{Cr}:\text{NO}_3$ が1:3以上の組成を有している表面処理用硝酸クロム溶液が有する上記問題点を解決し、使用中あるいは調整過程においてCrに対する NO_3 のモル比を幅広く調整でき、かつ、ユーザーの要求に応じて NO_3 イオンの PO_4 イオン等への置換を容易にする塩基性硝酸クロム溶液及びその製造方法を提案するものである。

【0008】

【課題を解決する手段】本発明者は、上記課題を解決するには硝酸クロム溶液に代えて塩基性硝酸クロムを含む溶液を用いることが有利であること、及びその製造の際、還元剤として用いる有機還元剤を過剰に加えて三酸化クロムのすべてを還元することが有利であることを見出して本発明を完成した。

【0009】本発明の表面処理用塩基性硝酸クロム溶液は、クロムに硝酸イオンおよび水酸基が結合した $\text{Cr(OH)}_{0.5}(\text{NO}_3)_{2.5}$ 、 $\text{Cr(OH)}(\text{NO}_3)_2$ 又は $\text{Cr(OH)}_2(\text{NO}_3)_2$ から選ばれた化合物の1又は2以上を含有する水溶液であって、該水溶液は全有機炭素を溶液中のクロムに対して質量比で0.3~16%含有するものである。この水溶液はさらに $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ を含有するものとすることができます。

【0010】上記表面処理用塩基性硝酸クロム溶液は、三酸化クロムに硝酸を化学量論的に硝酸クロムを生ずるに必要とされる量以下の割合で混合して三酸化クロム-硝酸混合溶液を準備する段階と、前記段階によって得られた三酸化クロム-硝酸混合溶液に有機還元剤を過剰に混じて三酸化クロムを還元して塩基性硝酸クロムを生成

させる段階と、を順次行うことによって製造することができる。その際、上記有機還元剤は単糖類、二糖類及びでん粉類から選ばれる炭水化物、アルコール、アルデヒド、カルボン酸又はこれらの混合物とするのが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に係る表面処理用塩基性硝酸クロム溶液の有効主成分は塩基性硝酸クロムである。この塩基性硝酸クロムとは、硝酸クロム ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) の硝酸根の一部を水酸基で置換したものであって、 $\text{Cr}(\text{OH})_{0.5}(\text{NO}_3)_{2.5}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ 又は $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$ が代表的なものである。これらはその水酸基を他の陰イオン、例えば、 PO_4^{3-} イオン等に容易に置換することができる。また、これら化合物は硝酸根に対する Cr の含有モル比が硝酸クロムに比べて高い。したがって、硝酸クロムを使用中に不足してくる Cr を補い、あるいは Cr に対する NO_3^- のモル比が化学量論的組成比より小さい、いいかえれば Cr 過多の溶液が必要なとき、これら塩基性硝酸クロムを主成分として有する溶液を用いることによって容易に Cr 分を補充することができる。

【0012】これら各種の塩基性硝酸クロムは、それぞれ単独で含有させることができるとほか、2種以上を任意の割合で含有させることができ、それにより上記目的に合った溶液の調整が容易になる。

【0013】本発明に係る表面処理用塩基性硝酸クロム溶液は、全有機炭素 (TOC) を溶液中のクロムに対して質量比で 0.3~16% 含有する。全有機炭素 (TOC) とは有機物として溶液中に残留している炭素 (C) の総量であって、例えば、島津製作所 TOC5000 型全有機炭素計によって定量される。この有機炭素は、クロム (VI) を確実に Cr(III) へ還元させる効果をもたらしている。そして、塩基性硝酸クロムの Cr に対する NO_3^- のモル比が少ないほど全有機炭素の含有率が多くなる。同一の反応時間内に還元を完了させるため要する有機還元剤過剰率が多くなる傾向があるからである。しかし、全有機炭素の含有量が高過ぎると焼き付けられて形成された被膜上に異物が残留することもあるので、その含有量をクロムに対して質量比で 16% 以下とする。

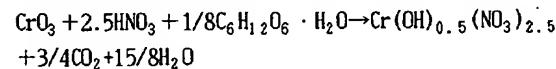
【0014】水溶液にはさらに $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ を含有させることができる。これにより、溶液中 Cr の含有モル比に対する硝酸クロムの含有比をさらに自由に調整できることになる。その配合量はそのときの必要性に応じて $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Cr}(\text{OH})_{0.5}(\text{NO}_3)_{2.5}$ の比率を自由に選択できる。上記有効成分以外の成分は、表面処理用に必要に応じて添加される成分を除き原則として水である。なお、表面処理用処理液を調整するために必要な各種添加物を含有させることができる。

【0015】上記本発明に係る表面処理用塩基性硝酸クロム溶液は、以下の方法により製造することができる。まず、三酸化クロムに硝酸を配合して三酸化クロム-硝

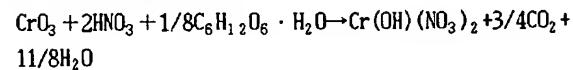
酸混合溶液を準備する。その際、目的とする塩基性硝酸クロムの水酸基含有割合に合わせて、三酸化クロムと硝酸との配合比を調節する。溶液中の Cr に対する NO_3^- のモル比を調節するためには、原料のクロム酸濃度と硝酸濃度を正確に分析して必要量を決定する。混合溶液調整ならびに次いで行う有機還元剤の添加による反応を行う容器には環流器を用いることが望ましい。その場合、還流器の能力が十分な場合は化学量論的に計算された配合比を用いればよいが、還流器の能力が不十分な場合は硝酸の揮散量を見込んで配合する必要がある。

【0016】本発明の塩基性硝酸クロムを得る基礎反応式を還元剤としてブドウ糖を用いた場合について示す以下のとおりである。なお、参考のため硝酸クロム生成の基礎式を併せて示す。

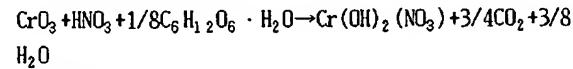
(a) 0.5 塩基性硝酸クロム



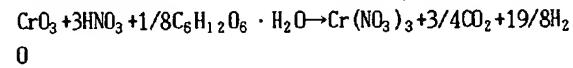
(b) 1 塩基性硝酸クロム



(c) 2 塩基性硝酸クロム



(d) 硝酸クロム



【0017】上記基礎式にしたがい計算され配合された三酸化クロム-硝酸混合溶液には有機還元剤の添加が行われる。有機還元剤としては、単糖類、二糖類あるいはでん粉類から選ばれる炭水化物のほかアルコール、アルデヒド、カルボン酸又はこれらの混合物を用い得る。これらは単体で用い得るほか、2種以上の混合物として用いることもできる。

【0018】還元剤の使用量は、上記基礎式から計算される理論量よりも過剰に添加する必要がある。特に、硝酸の添加割合が少ないとときには反応液の pH が高くなるので、 CrO_3 に対する還元剤の過剰添加量を多くする必要がある。有機還元剤の過剰添加量は有機還元剤の種類によって異なり、反応速度の大きいブドウ糖では比較的低く理論量の 1.1 倍程度で十分であるが、でんぶんの場合はより大きく 1.3 倍程度と大きくなる。これらは実験により決定することができる。

【0019】このように有機還元剤としてブドウ糖を用いた場合には、反応性がよいために上記クロムに対する過剰添加量を比較的低く押さえることができる利点がある。また、でん粉を利用した場合にはその原料に由来するにおいて製品中に残る場合があるが、ブドウ糖を使用する場合にはこのような問題が生じない。

【0020】

【実施例】以下実施例により本発明の塩基性硝酸クロム

溶液の製造工程を一層具体的に示す。還流器付き2リットルフラスコに質量比で濃度60%の三酸化クロムを500g入れ、次いで濃度68.3%の硝酸を表1に示す量だけ添加し、70°Cまで攪拌しながら加温して三酸化クロム-硝酸混合溶液とした。

【0021】得られた三酸化クロム-硝酸混合溶液に、還元剤として表1に示す量のブドウ糖を約30分間かけて添加し、液温を95~105°Cに維持しながら還元反応を進行させた。この際、ブドウ糖は25%水溶液になるように予め溶解して用いた。

【0022】還元剤（ブドウ糖）を添加し終えてからジフェニールカルバジドを試薬として反応液中にクロム(VI)が検出されなくなるまで、上記液温を維持しながら攪拌を継続した。還元反応は0.5~1.5時間で完了した。反応終了後、常温まで冷却し、水を加えて所定の濃度に調整した。得られた製品の分析値を表2に、分析結果の解析を表3に示す。

【0023】

【表1】

| 試験 No. | 原料* | | | 反応完了時 の液量 (ml) | CrO ₃ に対する当量添 加比率*** | | 備考 |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|------------------------------------|------|-----|
| | クロム酸 配合量 (g) | 硝酸 配合量** (g) | ブドウ糖 配合量 (g) | | HNO ₃ | ブドウ糖 | |
| 1 | 500 | 500 | 84.5 | 1500 | 0.675 | 1.14 | 発明例 |
| 2 | 500 | 697 | 80.0 | 1248 | 0.840 | 1.08 | 発明例 |
| 3 | 500 | 560 | 84.8 | 1248 | 0.675 | 1.14 | 発明例 |
| 4 | 500 | 697 | 78.0 | 1248 | 0.840 | 1.05 | 発明例 |
| 5 | 500 | 560 | 81.7 | 1248 | 0.675 | 1.10 | 発明例 |
| 6 | 500 | 280 | 97.7 | 1248 | 0.337 | 1.32 | 発明例 |
| 7 | 500 | 830 | 78.0 | 1235 | 1.00 | 1.05 | 比較例 |
| 8 | 500 | 872 | 76.5 | 1235 | 1.05 | 1.03 | 比較例 |

*原料 クロム酸: 60%液体クロム酸、硝酸: 68.3%硝酸

**硝酸配合量は基礎反応式（【0016】記載）で求めた理論量を基準にして0.8~1.2%過剰にした。

***当量添加量 硝酸: 230g、ブドウ糖: 74.2g

【0024】

【表2】

| 試験 No. | T.Cr (%) | T.NO ₃ (%) | Cr (III) (ppm) | pH | 比重 | TOC (%) | 備考 |
|-----------|-------------|--------------------------|-------------------|------|-------|------------|-----|
| 1 | 8.17 | 19.6 | <0.1 | 1.15 | 1.301 | 0.38 | 発明例 |
| 2 | 9.18 | 27.0 | <0.1 | 0.31 | 1.390 | 0.27 | 発明例 |
| 3 | 9.54 | 22.4 | <0.1 | 0.92 | 1.362 | 0.59 | 発明例 |
| 4 | 9.12 | 26.8 | <0.1 | 0.37 | 1.389 | 0.26 | 発明例 |
| 5 | 9.36 | 22.5 | <0.1 | 1.01 | 1.357 | 0.35 | 発明例 |
| 6 | 8.88 | 12.3 | <0.1 | 2.20 | 1.281 | 1.55 | 発明例 |
| 7 | 8.74 | 31.3 | <0.1 | | 1.430 | 0.065 | 比較例 |
| 8 | 8.74 | 32.0 | <0.1 | | 1.431 | 0.045 | 比較例 |

【0025】

【表3】

| 試験 No. | T.Cr (モル%) | T.NO ₃ (モル%) | モル比 T.Cr/T.NO ₃ | 想定分子式 | TOC (Crに対する%) |
|-----------|---------------|----------------------------|-------------------------------|---|------------------|
| 1 | 0.1571 | 0.313 | 2.0/1 | Cr(OH)(NO ₃) ₂ | 4.7 |
| 2 | 0.1765 | 0.436 | 2.5/1 | Cr(OH) _{2.5} (NO ₃) _{2.5} | 2.9 |
| 3 | 0.1835 | 0.361 | 2.0/1 | Cr(OH)(NO ₃) ₂ | 6.2 |
| 4 | 0.1754 | 0.432 | 2.5/1 | Cr(OH) _{2.5} (NO ₃) _{2.5} | 2.9 |
| 5 | 0.1800 | 0.363 | 2.0/1 | Cr(OH)(NO ₃) ₂ | 3.7 |
| 6 | 0.1900 | 0.198 | 1.0/1 | Cr(OH) ₂ (NO ₃) ₂ | 15.7 |
| 7 | 0.168 | 0.606 | 8.0/1 | Cr(NO ₃) ₂ | 0.74 |
| 8 | 0.168 | 0.518 | 3.1/1 | Cr(NO ₃) ₂ | 0.51 |

【0026】表3に示すようにCrに対してNO₃のモル比が3以下である塩基性硝酸クロムを作製することができた。硝酸クロム溶液を使用する浴において、NO₃が過剰になったときにこれらの塩基性硝酸クロムが有効に調整剤として使用し、常法でクロメート処理を行った所、クロム(VI)の溶出がなく、浴安定性が高く、耐食性が優れた被膜が生成した。

【0027】また、表3に示すNo.3の溶液とNo.6溶液と、市販のりん酸溶液を表4に示す割合で混合することによって質量比でHNO₃/CrO₃=1.0、H₃PO₄/CrO₃=1.6となる処理液を得ることができた。このように本発明の表面処理用塩基性硝酸クロム溶液は、HNO₃/CrO₃、H₃PO₄/CrO₃の比を自由に変化させることができるので、目的に合った溶液を容易に調整することができる。

【0028】

【表4】

| 溶液 | 配合量 |
|----------|--|
| No. 3の溶液 | $\text{Cr(OH)}_3(\text{NO}_3)_3$: 1.00モル |
| No. 6の溶液 | $\text{Cr(OH)}_4(\text{NO}_3)_3$: 0.703モル |
| リン酸溶液 | H_3PO_4 : 2.78モル |

【0029】

【発明の効果】本発明によって硝酸クロムを含有する表面処理用浴をより容易に経済的に製造することが可能となった。また、Crと硝酸イオンの比率が任意である浴を容易に調整することを可能ならしめた。また、リン酸塩など新たに加えることも可能になった。